

PROCESS FOR THE CONTINUOUS MANUFACTURE OF CROSSLINKED AMINO-RESIN POLYMER**Publication number:** CH542893**Publication date:** 1973-11-30**Inventor:** ROLAND JACCARD (CH); JON ARTHUR EKLUND (US)**Applicant:** CIBA GEIGY AG (CH); CABOT CORP (US)**Classification:****- international:** *F24H3/08; B01J19/24; B29B9/10; B29B13/02; C08G12/02; C08J3/12; F24H3/02; B01J19/24; B29B9/00; B29B13/00; C08G12/00; C08J3/12; (IPC1-7): C08G9/00; C08G9/00***- European:** B01J19/24F; B29B9/10; B29B13/02; C08G12/02; C08J3/12**Application number:** CHD542893 19701030**Priority number(s):** CA19700099162 19701126; CH19700016076 19701030; DE19702046496 19700921; FR19700035487 19701001; GB19700056241 19701126; JP19720040535 19720422**Also published as:**

JP49002350 (A)

GB1321680 (A)

FR2068286 (A5)

DE2046496 (A1)

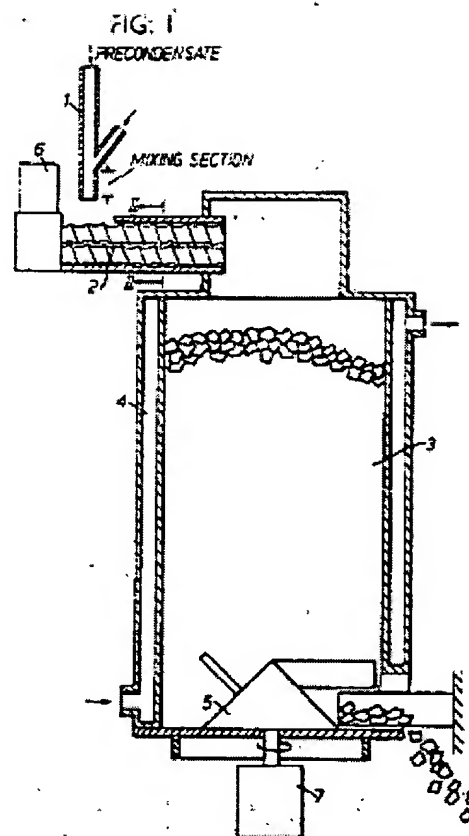
Report a data error here

Abstract not available for CH542893

Abstract of corresponding document: **GB1321680**

1321680 Polymerisation apparatus CABOT CORP and CIBA-GEIGY AG 26 Nov 1970 56241/70 Heading B1X [Also in Divisions B5 and C3] Apparatus for continuous production of particulate amino resin polymers comprises reactant mixing nozzle 1, twin selfcleaning screw 2, where gelation of the reaction mixture occurs, and postcure tower 3, having a heating jacket 4 and rotating bottom 5, whence the product is continuously withdrawn.

1321680



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



(19)

CH PATENTSCHRIFT

(11)

542 893

V

- (21) Gesuchsnummer: 16076/70
(61) Zusatz zu:
(62) Teilgesuch von:
(22) Anmeldungsdatum: 30. 10. 1970, 17 $\frac{3}{4}$ h
(33) (32) (31) Priorität:

Patent erteilt: 15. 10. 1973

- (45) Patentschrift veröffentlicht: 30. 11. 1973

- (54) Titel: **Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von vernetzten Amino-Harz-Polymerisaten**

- (73) Inhaber: CIBA-GEIGY AG, Basel (Schweiz), und
Cabot Corporation, Billerica (Mass., USA)

- (74) Vertreter: CIBA-GEIGY AG, Basel

- (72) Erfinder: Roland Jaccard, Basel (Schweiz), und
Jon Arthur Eklund, West Chelmsford (Mass., USA)

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von vernetztem Amino-Harzpolymerisat in Teilchenform mit einer hohen spezifischen Oberfläche und einer geringen Schüttdichte durch kontinuierliches Vermischen einer Amino-Harz-Vorkondensatlösung mit einer Säure katalysatorlösung für die Kondensation in einem Rohr-(Wirbel)-Mischer mit einer Verweilzeit, die geringer ist als die Gelatinierungszeit, wobei man die Gelatinierung in einem Extruder oder einer Mischschnecke durchführt und das feste Gel während mindestens 30 Minuten nachhärten lässt.

In der CH-Patentschrift 522 007 ist ein Verfahren zur Herstellung eines hochdispertierten vernetzten Harnstoff-Formaldehyd-Polymerisats beschrieben, das darin besteht, dass man ein Harnstoff-Formaldehyd-Vorkondensat in Anwesenheit eines Schutzkolloids und in Anwesenheit von Sulfamidsäure oder eines wasserlöslichen Ammoniumhydrogensulfats der allgemeinen Formel



geliefert. Das so erhaltene vernetzte Harnstoff-Formaldehyd-Polymerisat besteht aus kugelförmigen Teilchen, die Durchmesser geringer als 1000 Å aufweisen. Dieses Material ist brauchbar als verstärkender Füllstoff für Elastomere, als Copigment zusammen mit TiO_2 bei der Papierherstellung und als Träger für Herbizide, Pesticide und Fungicide.

Das oben genannte Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine Lösung des Vorkondensats, die auch das Schutzkolloid enthalten kann, mit der Lösung des sauren Katalysators, z.B. Sulfamidsäure, vermischt. Die besten Ergebnisse (d.h. geringe Teilchengrösse, hohe spezifische Oberfläche) werden erzielt, wenn die Gelierungstemperatur und die Menge des Säurekatalysators derart gewählt sind, dass das Gel innerhalb von weniger als 15 Sekunden gebildet wird. Es wurde durch Laboruntersuchungen gezeigt, dass das Rühren der Reaktionsmischung während der Gelatinierung die spezifische Oberfläche auf die Hälfte des Wertes reduziert, der erhalten wird, wenn die Gelatinierung ohne jegliche Bewegung durchgeführt wird. Weiterhin wird durch das Rühren die Teilchenzusammenballung (Konglomeration) beträchtlich gesteigert, was durch die letztendliche Schüttdichte des trockenen Polymerisats gemessen und ausgedrückt wird. Die Verringerung der spezifischen Oberfläche und der Anstieg der Schüttdichte stellen grosse Nachteile bei der Verwendung der Harnstoff-Formaldehyd-Polymerisatteilchen als Verstärkungsmittel für Elastomere dar.

Die Gelatinierung im Verlaufe einiger Sekunden und die Bildung eines zähen, quasi elastischen Gels unter Rühren stellen grosse Schwierigkeiten dar, wenn man das Verfahren in einem grösseren Massstab durchführen will. Da eine perfekte Mischung von grossen Volumen zweier Flüssigkeiten nicht innerhalb einiger Sekunden erzielt werden kann, ist die ansatzweise Herstellung von Polymerisatgel auf ein Reaktorvolumen von etwa 200 l beschränkt. Da das Polymerisatgel nicht gerührt werden darf, schien eine kontinuierliche Herstellung des Polymerisatgels nicht durchführbar zu sein.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass man ein vernetztes Amino-Harz-Polymerisat (vorzugsweise ein Harnstoff-Formaldehyd-Polymerisat) in Teilchenform mit einer hohen spezifischen Oberfläche und einer geringen Schüttdichte kontinuierlich in grossem Massstab herstellen kann, wenn man

- eine Amino-Harz-Vorkondensatlösung kontinuierlich mit einer Säurekatalysatorlösung für die Kondensation in einem Rohrmischer mit einer Verweilzeit vermischt, die geringer ist als die Gelatinierungszeit;
 - die Gelatinierung in einem Extruder oder einer Mischschnecke durchführt und
 - das feste Gel vorzugsweise bei einer erhöhten Temperatur (50 bis 100°C) während mindestens 30 Minuten nachhärten lässt.
- Beispiele für Amino-Harz-Vorkondensate sind Anilin-Formaldehyd-, Melamin-Formaldehyd-, Benzoguanamin-Formaldehyd- und vor allem Harnstoff-Formaldehyd-Vorkondensate.

Es ist vorteilhaft, auch das Vorkondensat in kontinuierlicher Weise herzustellen. Eine Kaskade von Rührgefässreaktoren oder ein mit Rührvorrichtungen versehener Vielkammerröhrenreaktor sind geeignete Vorrichtungen für diesen Zweck.

Das Vermischen in der Leitung bzw. im Rohr kann durchgeführt werden mit Hilfe jeder bekannten Mischvorrichtung für flüssige Phasen mit der Voraussetzung, dass in dieser Zone keine Totwasserzonen auftreten. Das Sich-Ansammeln von festem Polymerisat und ein Blockieren der Vorrichtung wäre die Folge von Totwasserzonen. Eine Mischdüse mit Zonen mit turbulentem Fluss ist die vorteilhafteste, einfachste und wirksamste Vorrichtung, um ein schnelles und vollständiges Vermischen des Vorkondensats mit der Lösung des Härters zu bewirken.

Extruder oder Beschiokungsschnecken, die in diesem Verfahren verwendet werden können, sind durch die folgenden Eigenschaften charakterisiert:

Die minimale Grösse muss derart gewählt werden, dass eine Verweilzeit von mindestens 1 Minute möglich ist. Während dieser Zeitdauer verfestigt sich das Material. Eine längere Verweilzeit stellt keinen Nachteil in chemischer Sicht dar, jedoch in wirtschaftlicher Hinsicht. Extruder oder Beschiokungsschnecken, die einen Pfropfenfluss ermöglichen, sind bevorzugt. Das Erhitzen dieser Vorrichtung mit Hilfe von Dampf, Öl oder Elektrizität ist notwendig, um eine erhöhte Reaktionstemperatur in der Schnecke zu schaffen. Bei längerem Einwirken von Hitze neigt das Material dazu, harte Krusten zu bilden durch das Fortschreiten des Härstens und durch Wasserverluste durch Verdampfen. Eine bevorzugte Vorrichtung ist daher eine selbstreinigende Doppelschnecke. Eine Vorrichtung dieser Art, die sehr zufriedenstellend arbeitet, ist unter dem Namen «Erdmenger-Schnecke», hergestellt von der Werner & Pfleiderer AG, bekannt.

Die Nachreaktion der Nachhärtung wird vorteilhafterweise in der Masse durchgeführt, wobei man darauf achtet, Hitz- und Verdampfungsverluste zu vermeiden, und wobei man die Nachreaktionstemperatur und den Wassergehalt aufrechterhält. Ein Beispiel für eine Vorrichtung, die für das Nachhärten sehr geeignet ist, ist ein Nachhärteturm. Eine Verweilzeit von mindestens 30 Minuten bei vorzugsweise 60 bis 70°C ist notwendig, um eine genügende Nachhärtung des Polymerisats zu bewirken.

Nach der Nachhärtung kann das Material wiederum aufgeschlämmt, mit Natriumhydroxylösung neutralisiert, abfiltriert oder zentrifugiert und gewaschen werden. Nach dem Trocknen und nach der Desagglomeration durch Hochgeschwindigkeitsmahlen in einer Stiftmühle kann das Polymerisat als flockiges Pulver erhalten

ten werden, das direkt zur Kautschukverstärkung oder bei der Papierherstellung verwendet werden kann.

Anhand der in den beigegeführten Zeichnungen dargestellten bevorzugten Ausführungsform wird die Erfindung im folgenden beispielsweise näher erläutert.

Fig. 1 zeigt einen Längsschnitt einer für das erfindungsgemässe Verfahren geeigneten Reaktionsvorrichtung und

Fig. 2 zeigt einen Querschnitt der Vorrichtung der Fig. 1 längs der Linie II-II in Richtung der Pfeile.

Die Reaktionsvorrichtung besteht aus einer Mischdüse 1, einer selbstreinigenden Doppelschnecke 2 und einem Nachreaktionsturm 3. Der Nachreaktionsturm 3 hat eine zylindrische Form und weist einen Heizmantel 4 auf. Ein rotierender Boden 5 mit einer Entladevorrichtung ist vorgesehen, um das Produkt kontinuierlich abzuführen. Die Doppelschnecke 2 und der rotierende Boden 5 werden durch die entsprechenden Motoren 6 bzw. 7 betrieben. In der Mischdüse 1, die aus zwei Röhren besteht, werden die zwei flüssigen Reaktionsteilnehmer durch turbulente Fluidbewegung vorgemischt. Die Mischung wird in die selbstreinigende Doppelschnecke 2 eingeführt. Wenige Sekunden nach dem Kontakt der zwei Flüssigkeiten tritt eine ansteigende Verfestigung der Mischung ein. Die Verweilzeit des Gels in der Schnecke wird derart gehalten, dass das Gel fest genug ist, so dass es in dem Nachreaktionsturm 3 gelagert werden kann. Der Hauptgrund, dass man diese besondere Doppelschnecke 2 verwendet, liegt darin, dass jeder Bereich, der mit der Mischung in Kontakt ist, durch die Schnecke abgekratzt wird. Die zwei Schnecken sind selbstreinigend und rufen für das Gel einen Pfropfenfluss hervor.

Beispiel

- a) Ein Vorkondensatbeschickungsmaterial wird hergestellt durch Umsetzen von 5,36 Teilen des Natriumsalzes von Carboxymethylcellulose, 268 Teilen Wasser, 383 Teilen einer wässrigen 30%igen Formaldehydlösung und 153 Teilen Harnstoff.
- b) 9,075 Teile Sulfamidsäure werden in 295 Teilen Wasser gelöst.

Die Lösungen a) und b) wurden auf 50°C vorerhitzt und in Mengen von 2,93 Teilen/Std. bzw. 1,0 Teilen/Std. in die Düse gepumpt.

Das feste, in der Doppelschnecke gebildete Polymerisatgel wurde 2 Stunden bei 65°C in dem Turm nachbehandelt. Es wurde in einem Tankreaktionsgefäss mit Rührer wieder aufgeschlämmt, mit 10%iger Sodalösung neutralisiert, zentrifugiert, gewaschen und in einem Luftstrom von 120°C getrocknet und nach dem Abkühlen mit Hilfe einer Stiftmühle vermahlen.

Man erhielt 0,8 Teile/Std. eines hochdispersen vernetzten Harnstoff-Formaldehyd-Polymerisats in Form

eines weissen flockigen Pulvers mit einer spezifischen Oberfläche von 62 m²/g und einer Schüttdichte von 60 g/l. Die mittlere Teilchengrösse beträgt etwa 400 Å.

PATENTANSPRUCH

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von teilchenförmigen, vernetztem Amino-Harz-Polymerisat mit einer hohen spezifischen Oberfläche und einer geringen Schüttdichte, dadurch gekennzeichnet, dass man

1. eine Amino-Harz-Vorkondensatlösung kontinuierlich mit einer Säurekatalysatorlösung für die Kondensation in einem Rohrmischer mit einer Verweilzeit, die geringer ist als die Gelatinierungszeit, vermischt;
2. die Gelatinierung in einem Extruder oder einer Mischschnecke durchführt und
3. das feste Gel während mindestens 30 Minuten nachhärten lässt.

UNTERANSPRÜCHE

1. Verfahren gemäss Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass als Amino-Harz-Vorkondensat ein Harnstoff-Formaldehyd-Vorkondensat verwendet wird.

2. Verfahren gemäss Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass man ein solches Amino-Harz-Vorkondensat verwendet, das in kontinuierlicher Weise in einer Kaskade von Tankreaktoren mit Rührer oder in einem mit Rühren versehenen Vielkammerröhrenreaktor hergestellt wurde.

3. Verfahren gemäss Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass der Rohrmischer eine Mischdüse mit einer Zone turbulenten Flusses ist.

4. Verfahren gemäss Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass die Verweilzeit in dem Extruder oder der Mischschnecke etwa 1 Minute beträgt.

5. Verfahren gemäss Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass als Extrudervorrichtung eine selbstreinigende Doppelschnecke verwendet wird.

6. Verfahren gemäss Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass das Nachhärten in der Masse durchgeführt wird, wobei darauf geachtet wird, dass Hitze- und Verdampfungsverluste vermieden werden.

7. Verfahren gemäss Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass die Nachhärtung in einem Nachhärteturm bei einer Temperatur von 60 bis 70°C mit einer Verweilzeit von mindestens 30 Minuten durchgeführt wird.

8. Verfahren gemäss Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Nachhärtung das Material wiederum aufgeschlämmt, neutralisiert, von der Flüssigkeit abgetrennt, gewaschen, getrocknet und schliesslich durch Vermahlen in einer Hochgeschwindigkeits-Stiftmühle desagglomeriert wird.

